

Пищевые кислоты: (двухосновные: щавелевая, малоновая), их строение, распространение в природе и применение.

Преподаватель химии Хабаровский торгово-экономический
техникум: Джусупова Зауре Эверестовна

Цели урока:

- **Формирование представлений о дикарбоновых кислотах, их классификации, строении, способах получения и применения.**
- **Основное содержание темы, термины и понятия:**
- **Содержание темы предполагает изучение классификации, строения, свойств, способов получения и применения дикарбоновых кислот.**

Физические свойства двухосновных карбоновых кислот

- Все дикарбоновые кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, растворимые в воде.

Взаимное влияние атомов в молекулах дикарбоновых кислот приводит к тому, что они являются более сильными кислотами, чем одноосновные. Двухосновные кислоты вступают во все реакции, свойственные одноосновным кислотам, давая два ряда производных.

Двухосновные карбоновые кислоты (или дикарбоновые кислоты) —

- ЭТО карбоновые кислоты, содержащие две карбоксильные группы —COOH, с общей формулой HOOC—R—COOH, где R — любой двухвалентный органический радикал.

Гомологический ряд

Формула	Тривиальное название кислоты	Темп. пл., °С	d_{4}^{25}	Растворимость в воде, при 20°С, г/100г
HOOC-COOH	Щавелевая	179,5	1,653	8,0
HOOC-CH ₂ -COOH	Малоновая	135	1,619	73,5
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Янтарная	188	1,572	5,8
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Глутаровая	97,5	1,424	63,9
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Адипиновая	153	1,344	1,6
HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	Пимелиновая	105,7	1,291	5,0
HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	Пробковая	144	1,266	0,16

Номенклатура

- Для карбоновых кислот характерны тривиальные названия, поэтому используют названия природных продуктов, из которых они получены: щавелевая кислота — щавель, янтарная — из янтаря. По номенклатуре ИЮПАК двухосновные кислоты имеют окончания «-диовая» или «-дикарбоновая». Пример: щавелевая — этандиовая кислота, малоновая — пропандиовая или метандикарбоновая.

Систематическая номенклатура непредельных карбоновых кислот (ИЮПАК):

- Выбирают в молекуле наиболее длинную углеродную цепь с двумя карбоксильными группами COOH.
- Нумерацию цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы, причем, с того конца молекулы, у которого ближе и больше радикалов.
- Называют окружающие радикалы: в порядке возрастания, с указанием количества и положения в цепи.
- По длине цепи называют углеводород (алкен, алкин, диен и т.д.), указывая положение ненасыщенных связей, добавляя *–диовая кислота*.
- *Пример:*



Получение

- Способы получения двухосновных кислот повторяют способы получения одноосновных, с той разницей, что получают одновременно или последовательно две карбоксильные группы.

Представители

- Щавелевая (этандиовая) кислота HOOC—COOH — кристаллическое вещество, $T_m=189\text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворима в воде, широко распространена в растительном мире в свободном виде и виде солей (оксалатов). Ее соли в значительных количествах содержатся в листьях щавеля, кислицы, ревеня. Качественной реакцией для обнаружения щавелевой кислоты и ее растворимых солей служит образование нерастворимого оксалата кальция: $\text{KOOC—COOK} + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{KCl}$ Щавелевая кислота, как и муравьиная, обладает восстанавливающими свойствами. Она широко используется в производстве красителей, в текстильной, кожевенной и деревообрабатывающей промышленности.

Изомерия

- Для двухосновных карбоновых кислот характерна структурная изомерия, связанная со строением углеводородного радикала и положением ненасыщенных связей.
- Структурная изомерия, связанная со строением углеводородного радикала:
 - *Пример:*
 -



Химические свойства **двухосновных карбоновых кислот.**

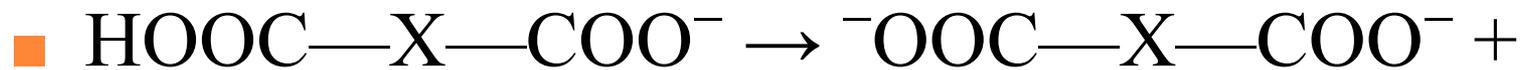
- Взаимное влияние атомов в молекулах **дикарбоновых кислот** приводит к тому, что они являются более сильными кислотами, чем одноосновные. **Двухосновные кислоты** вступают во все реакции, свойственные одноосновным кислотам, давая два ряда производных.

- Однако наличие второй группы приводит к появлению еще одного эффекта. При нагревании дикарбоновые кислоты декарбоксилируют, при этом легкость удаления CO_2 опять зависит от близости второй карбоксильной группы. Так, щавелевая кислота декарбоксилирует уже при $150\text{ }^\circ\text{C}$, примерно в таких же условиях теряет CO_2 и малоновая кислота:



- Дикарбоновые кислоты проявляют те же химические свойства, что и монокарбоновые — эти свойства обусловлены наличием карбоксильной группы
- диссоциация в водных растворах:
- первая стадия :
- $\text{HOOC—X—COOH} \rightarrow \text{HOOC—X—COO}^- + \text{H}^+$ Дикарбоновые кислоты — более сильные кислоты по первой стадии диссоциации, чем соответствующие монокарбоновые: во-первых, из-за статистического фактора (две карбоксильные группы в молекуле), во-вторых, из-за взаимного влияния этих групп (если они находятся недалеко или связаны цепью кратных связей);

■ вторая стадия :



H^+ На второй стадии эти кислоты становятся более слабыми, чем монокарбоновые кислоты (исключение — щавелевая кислота).

Отделение катиона водорода второй карбоксильной группы происходит труднее, чем первой, так как требуется больше энергии, чтобы отделить H^+ от аниона с зарядом -2 , чем при отделении от аниона с зарядом -1 ;

Образование солей

- : в отличие от монокарбоновых кислот, дикарбоновые способны образовывать кислые соли;
- образование галогенангидридов.
- В то же время есть существенные различия, обусловленные наличием второй карбоксильной группы:
 - склонность к образованию хелатов;
 - образование некоторыми кислотами циклических ангидридов;
 - способность образовывать полимеры в реакции с другими полифункциональными соединениями.

Качественное определение

- Характерной реакцией, с помощью которой можно различить двухосновные кислоты, является реакция нагревания. Кислоты, которые содержат два или три атома углерода в цепи, при нагревании выделяют CO_2 и образуют одноосновные карбоновые кислоты.

Закрепление

- Приведите примеры двухосновных (дикарбоновых) кислот.
- Какие кислоты сильнее: моно- или дикарбоновые?
- Особенности химических свойств дикарбоновых кислот.
- Каковы нахождение в природе и применение дикарбоновых кислот?

Дикарбоновые кислоты

- 1. Исходя из бензола, используя любые неорганические реагенты получите дихлорангидрид изофталевой кислоты.
- 2. При действии на малоновый эфир этиленоксида в присутствии гидроксида натрия и последующем кислотном гидролизе образуется γ -бутиролактон. Напишите механизм данного превращения.
- 3. Предложите способ получения левулиновой (4-оксопентановой) кислоты исходя из малонowego эфира и пропаргилового спирта (пропин-2-ола-1).
- 4. Как различить с помощью химических реакций: 1) щавелевую и уксусную кислоты; 2) щавелевую и янтарную кислоты; 3) малеиновую и фумаровую кислоты?
- 5. Какие соединения образуются при нагревании: 1) глутаровой кислоты; 2) этилмалоновой кислоты; 3) кальциевой соли адипиновой кислоты?

Применение

- Щавелевая кислота – вещество, которое входит в состав некоторых продуктов питания. Это антинутриент, который вырабатывают растения для защиты от поедания. В небольших количествах она безобидна и является побочным продуктом метаболизма, который легко выводится вместе с мочой. Но высокие дозы препятствуют поглощению кальция и способствуют его накоплению. Иногда, при ряде состояний, нарушается нормальное выведение солей щавелевой кислоты. Как следствие – камни в почках и мочевом пузыре, проблемы с суставами и системное воспаление.

Применение

- Промышленный способ синтеза малоновой кислоты заключается в гидролизе циануксусной кислоты. Малоновая кислота используется в синтезе непредельных кислот, флавонов, аминокислот,
■ витаминов \underline{B}_1 и \underline{B}_6 .

- Ученые установили безопасное количество солей и эфиров щавелевой кислоты (оксалатов) на 100 г пищи в размере 50 мг. Здоровый человек может безопасно питаться пищей с оксалатами в умеренных количествах, но для людей с болезнями почек, подагрой, ревматоидным артритом рекомендуется избегать пищи с большим количеством оксалатов. Кристаллы оксалата кальция, более известные как почечный камень, забивают почечные протоки. Считается, что 80 % почечных камней образуется из оксалата кальция.

Итоги урока.

- Рефлексия

- Знаю-
- Хочу знать-
- Узнал-

Библиография.

- 1.Химия
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.